

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-238865

(P2003-238865A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テームト* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

(21) 出願番号	特願2002-43682(P2002-43682)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成14年2月20日 (2002.2.20)	(72) 発明者	矢吹 嘉治 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平 (外4名)
		Fターム(参考)	2C056 EA13 FB02 FB03 FB04 FC02 2H086 BA56 BA60 4J039 BE02 EA15 EA16 EA17 GA24

(54) 【発明の名称】 インクセット、および画像記録方法

(57) 【要約】

【課題】 耐ガス性、光堅牢性に優れたカラー着色画像を与えることのできるインクセット、並びにそれを用いた画像記録方法、及び褪色防止方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも1種のイエロー染料を含有するイエローインク、少なくとも1種のマゼンタ染料を含有するマゼンタインク、及び少なくとも1種のシアン染料を含有するシアンインクを有するインクセットであって、該マゼンタ染料、及び該シアン染料のオゾン褪色残存率がC.I. Direct Yellow 86のオゾン褪色残存率の0.6倍以上であることを特徴とするインクセット。

Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種のイエロー染料を含有するイエローインク、少なくとも1種のマゼンタ染料を含有するマゼンタインク、及び少なくとも1種のシアン染料を含有するシアンインクを有するインクセットであって、該マゼンタ染料、及び該シアン染料のオゾン褪色残存率がC.I.Direct Yellow 86のオゾン褪色残存率の0.6倍以上であることを特徴とするインクセット。

【請求項2】 請求項1に記載のインクセットを用いて画像記録することを特徴とする画像記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、画像堅牢性に優れたインクセット、並びに該インクセットを使用した、画像記録方法、及び褪色防止方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、カラー画像を形成するための記録材料として、インクジェット記録方法が、材料費が安価であること、高速記録が可能で、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。カラー画像記録材料では、フルカラー画像を再現あるいは記録する為に、いわゆる減法混色法の3原色の色素（染料や顔料）が使用されている。

【0003】インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニュアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式があり、吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶解型）インクが用いられる。

【0004】このようなインクジェット記録用インクに用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガスに対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できることが要求されている。

【0005】しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす着色剤を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好な3原色の色相を有し、光、湿度、熱に対して堅牢であること、中でも多孔質の白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に印字する際に環境中の活性ガスに対して堅牢（以降耐ガス性と記す）であることが着色剤に強く望まれている。

【0006】従来よりマゼンタ染料としては、カップリ

ング成分としてフェノール、ナフトール、アニリン等を用いたアゾ染料が広く使用されてきている。色相の良好なアゾ染料として、特開平11-209673号、特許第3020660号等に開示された染料が知られているが、光堅牢性が劣るという問題点を有する。これを改良するものとして最近良好な色相を有し光堅牢性を向上させた染料が特願2000-220649号に開示されている。しかしこれらの特許で知られている染料は、何れも耐ガス性は極めて不十分である。

10 【0007】また、シアン染料としては、フタロシアニン染料やトリフェニルメタン染料が代表的である。最も広範囲に利用されているフタロシアニン系染料は、C.I. Direct Blue 86、同87、同199に代表され、これらはマゼンタやイエロー染料に比べ耐光性に優れるという特徴があるものの、耐ガス性が悪く変色や褪色が著しい。これまで、耐ガス性を付与したフタロシアニン系染料としては、特開平3-103484号、特開平4-39365号、特開2000-303009号等が開示されているが、いずれも改良効果は甚だ不十分であり、更なる改良が望まれていた。一方、C.I. Acid Blue 9に代表されるトリフェニルメタン系染料は、色相は良好であるが、耐光性、耐ガス性が著しく劣る。

【0008】イエロー染料としては、C.I. Direct Yellow 86、同120に代表されるようなアゾベンゼン系染料、あるいはC.I. Acid Yellow 17のようなピラゾロンアゾ染料、ピリドンアゾ染料などの複素環アゾ染料が用いられてきた。また、キノフタロン系染料もしばしば提案されている。しかしながら、これらの従来より知られている染料では、キノフタロン染料のように色相、特に吸収スペクトルの長波側の裾切れが良好であるものは耐ガス性が不十分であり、アゾベンゼン系は堅牢ではあるが、長波側のすそ切れが悪いなど、色相と堅牢性を兼備した染料がないというのが現状であった。

【0009】色再現性に優れ且つ堅牢なフルカラー画像を得るためには、画像を構成する染料に以下の要件が求められる。

(1) 3原色の各染料が優れた吸収特性をもつこと

(2) 広い色再現域を実現する3原色の染料の最適な組み合わせ

40 (3) 3原色の各染料が高い堅牢性を有すること

(4) 染料の相互作用による堅牢性の悪化が生じないこと

(5) 3原色の染料の堅牢性のバランスが取れていること

【0010】しかしながら、堅牢性、特に昨今インクジェット印刷で大きな問題となっている自然環境下における耐ガス性については、どのような構造或いは物性が有効に働くのかといった染料の性質に関する報告例はまったく無いため、染料の選択の為の指針が得られていないのが現状である。さらに光に対する堅牢性も兼ね備えて

いる染料を選択するのは困難である。

【0011】写真画質のフルカラー画像を得るためには、フレッシュ（画像形成直後の）画像における忠実な色再現性の他に、経時における堅牢性、特に3原色のバランスの良い堅牢性が非常に重要である。イエロー染料ではC.I.Direct Yellow 86をはじめとするアゾベンゼン系の染料などの耐ガス性に優れた染料が見出されているが、マゼンタ染料、あるいはシアン染料では堅牢性に優れたものが殆ど知られていない。このため印字画像が自然環境下に長時間掲示されると画像全体のカラーバランスが大きく崩れてイエロー味となり、フルカラー画像としての品質が劣化することが問題となっていた。

【0012】本発明者らは、堅牢性に優れたマゼンタ、及びシアン染料の開発に努め、0.8V（vs SCE）よりも貴の酸化電位を有する染料を組み合わせることでバランスの取れた堅牢性が達成できることを見出した。しかしながら、酸化電位が同じ値を示す高電位な染料を選択しても自然環境下における耐ガス性には大きな差が見られる場合があり、酸化電位が貴であることは必須ではあるが、更なる染料の選択基準が求められていた。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、1）耐ガス性に優れたカラー着色画像を与えることのできるインクジェット記録用のインクセット、2）さらには色再現性に優れ、光堅牢性も高い画像を形成することができるインクセット、並びにそれをを用いた画像記録方法、及び褪色防止方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、環境中の種々のガスに対する耐ガス性の高い染料をさらに詳細に検討した結果、自然環境下における耐ガス性とオゾン褪色強制試験結果の間に高い相関が有り、オゾン褪色強制試験結果が良好なもののほど自然環境下での耐ガス性に優れることを見出した。また染料の組合せ指針を、強制試験から簡便に見出すことにも成功し、本発明の完成に至った。前記課題を解決するための好ましい態様として、以下のものが挙げられる。

【0015】（1）少なくとも1種のイエロー染料を含有するイエローインク、少なくとも1種のマゼンタ染料を含有するマゼンタインク、及び少なくとも1種のシアン染料を含有するシアンインクを有するインクセットであって、該マゼンタ染料、及び該シアン染料のオゾン褪色残存率がC.I.Direct Yellow 86のオゾン褪色残存率の0.6倍以上であることを特徴とするインクセット。

（2）前記マゼンタ染料、及び前記シアン染料が、各々一般式（M-I）で表される染料、及び一般式（C-I）で表される染料であることを特徴とする前記（1）

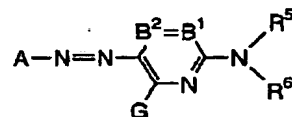
50

に記載のインクセット。

【0016】

【化1】

一般式（M-I）

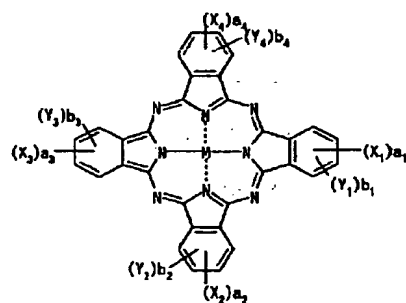


【0017】一般式（M-I）中、Aは5員複素環ジアゾ成分A-NH₂の残基を表す。B¹およびB²は各々-CR¹=および-CR²=を表すか、またはいずれか一方が窒素原子、他方が-CR¹=もしくは-CR²=を表す。R⁵およびR⁶は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。G¹、R¹およびR²は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（複素環アミノ基、アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルもしくはアリールチオ基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、または複素環チオ基を表し、各基は更に置換されていても良い。R³とR⁴、またはR³とR⁶が結合して5または6員環を形成しても良い。

【0018】

【化2】

一般式（C-I）



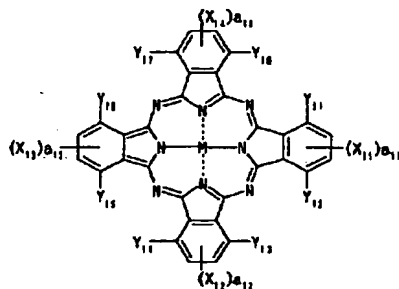
【0019】一般式(C-I)において、 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 はそれぞれ独立に σp が0.40以上の電子吸引性を表す。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 はそれぞれ独立に一価の置換基を表す。 M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。 $a_1 \sim a_4$ 、 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ $X_1 \sim X_4$ 、および $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表す。 $a_1 \sim a_4$ はそれぞれ独立に0~4の整数を表し、 $b_1 \sim b_4$ はそれぞれ独立に0~4の整数を表す。ただし $a_1 \sim a_4$ の総和は2以上である。染料が水溶性染料である場合には、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有する。

(3) 前記一般式(C-I)で表されるフタロシアニン染料が下記一般式(C-II)で表されるフタロシアニン染料であることを特徴とする前記(2)に記載のインクセット。

【0020】

【化3】

一般式(C-II)



【0021】一般式(C-II)において、 $X_{11} \sim X_{14}$ 、 $Y_{11} \sim Y_{14}$ 、 M は一般式(C-I)の中の $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ 、 M と同義であり、 $a_{11} \sim a_{14}$ はそれぞれ独立に1または2の整数を表す。

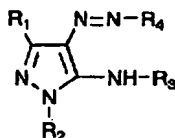
(4) さらに前記イエロー染料のオゾン褪色残存率がC.I.Direct Yellow 86のオゾン褪色残存率の0.6倍以上であることを特徴とする前記(1)に記載のインクセット。

(5) 前記イエロー染料が下記一般式(Y-I)で表されることを特徴とする前記(1)に記載のインクセット。

【0022】

【化4】

一般式(Y-I)



【0023】一般式(Y-I)中、 R_1 及び R_2 は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラ

ルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基またはイオン性親水性基を表し、 R_3 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、カルバモイル基、アシル基、アリール基または複素環基を表し、 R_4 は複素環基を表す。

(6) 少なくともマゼンタインクとシアンインクの各々が濃度の異なる2種類以上のインクであることを特徴とする前記(1)から(5)のいずれかに記載のインクセット。

10 (7) 前記(1)から(6)のいずれかに記載のインクセットを収納した容器。

(8) 前記(1)から(6)のいずれかに記載のインクセットを用いて画像記録することを特徴とする画像記録方法。

(9) 前記(1)から(6)のいずれかに記載のインクセットを用いて画像記録することを特徴とする褪色防止方法。

【0024】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。

20 [染料の物性]本発明では、強制試験におけるオゾン褪色残存率がC.I.Direct Yellow 86のオゾン褪色残存率の0.6倍以上であるマゼンタ染料及び該シアン染料の染料が用いられる。例えば、C.I.Direct Yellow 86の濃度1.0の印字サンプルの残存率が90%となった時点で、マゼンタ及びシアン染料の残存率が54%以上の染料から本発明の染料は選択される。マゼンタ染料及び該シアン染料のオゾン褪色残存率は高ければ高いほど好ましく、C.I.Direct Yellow 86のオゾン褪色残存率の0.7倍以上がより好ましく、0.8倍以上がさらに好ましく、0.9倍以上が特に好ましく、1.0倍以上が最も好ましい。

【0025】同時に使用されるイエロー染料も同様に、C.I.Direct Yellow 86のオゾン褪色残存率の0.8倍以上が好ましく、0.85倍以上がより好ましく、0.9倍以上がさらに好ましく、1.0倍以上が最も好ましい。

【0026】本発明において、オゾン褪色残存率がC.I.Direct Yellow 86のオゾン褪色残存率の0.8倍以上であるマゼンタ染料、シアン染料、及びイエロー染料の各染料を以下、本発明の染料と称する。

40

【0027】耐ガス性のバランスの重要性から、イエロー、マゼンタ、シアン各染料のオゾン褪色残存率は、C.I.Direct Yellow 86のオゾン褪色残存率90%となる時点で、その差が最大で30ポイント以内に収まることが好ましく、20ポイント以内であることがより好ましく、10ポイント以内であることがさらに好ましく、5ポイント以内であることが最も好ましい。

【0028】(オゾン褪色残存率)オゾン褪色の強制試験としては、種々の方法及び条件が知られているが、本発明の方法ではC.I.Direct Yellow 86という容易に入手

可能な染料を標準物質として用いて相対評価するため方法の違いによる差が生じにくい。オゾン褪色残存率は、市販のインクジェット専用紙に反射濃度1.0となるように被検染料溶液を印字或いは塗布し、オゾン濃度が均一となるように工夫された強制試験機内に一定時間暴露後濃度を測定し、暴露前に対する残存率を求めることができる。具体的には下記に示す画像記録及びオゾン褪色強制試験により決定する。

【0029】(画像記録) インクをインクジェットプリンターのカートリッジに詰めて、用紙に反射濃度1.0となるように印字する。本発明のオゾン褪色残存率の決定には、支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受像層を有する受像材料であるインクジェット専用紙を用いる。

【0030】(オゾン褪色残存率) 染料のオゾン褪色残存率を求める方法としては、種々の方法がある。本発明の方法ではC.I. Direct Yellow 86という容易に入手可能な染料を標準物質として用い手相対評価するため方法の違いによる差が生じにくい。好ましい方法として以下の2つの方法を挙げることができるが、インクの実施の形態に近いA法による試験方法がより好ましい。

【0031】(A法: 長期試験) Environ. Sci. Technol., Vol. 22, 1357-1361 (1988) に記載された方法に従い、市販のシリカゲルTLCプレート(Merck社TLCプレートシリカゲル60F 254)上に被試験染料の同一モル濃度の水溶液を一定量担持した。尚、各染料につきTLCのサンプルは同じものを2枚作成した。シーメンス型オゾナイザーの二重ガラス管内に乾燥空気を通しながら、5kV交流電圧を印加し、これを用いてオゾンガス濃度が 0.5 ± 0.1 ppm、室温、暗所に設定されたボックスを準備し、上記TLC上に担持された試験サンプル1枚を一定時間暴露後、染料をメタノールを用いて抽出した。オゾンガスに暴露しなかったもう1枚のTLCプレートからも染料を抽出し、HPLCによる両者の比較から残存率を定量した。

【0032】(B法: 短期試験) 純水に染料を0.1モル/リッターの濃度に溶解し、0.1N炭酸ナトリウム水溶液を用いてpHを8.0に調整した被検試料を調製した。繊維学会誌Vol. 34, 181-186 (1978)、Journal of the Society of Dyers and Colourists, Vol. 101, 334-336に記載された方法を参考にして、30℃にて毎分 1.1 ± 0.1 molのオゾンを50mlの空気と共に、被検試料溶液に通じた。一定時間ごとに少量の試料をサンプリングし、吸光度の変化から残存率を求めた。

【0033】本発明の方法によれば、C.I. Direct Yellow 86という耐ガス性に優れた染料を基準に染料を選択するため、堅牢な画像形成が可能なインクセットを構成することが可能となる。従来、酸化電位が同じ値を示す高電位な染料を選んでも、時として自然環境下における耐ガス性には大きな差が見られる場合があったが、これ

は、自然環境条件下での耐ガス性が、特定条件下での物性値だけでは一律に堅牢性を予想できないことを示している。本発明においては、染料そのもののオゾン褪色速度を直接比較して染料を選択できるのため、自然経時との相関が高く、また、その他の環境因子を考慮した強制実験も可能である為、自然環境下における耐ガス性に優れた染料を容易に選択できる。

【0034】本発明の方法を用い、種々の染料について耐ガス性及びその他の堅牢性、色相についてした結果、以下に示す構造の染料が特に優れていることがわかった。

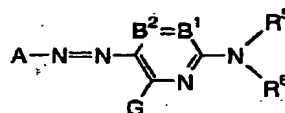
【0035】本発明のオゾン褪色残存率の規定を満たす染料としては、以下に示す一般式(M-I)、一般式(C-I)、又は一般式(Y-I)で表される各染料が挙げられ、本発明のインクは好ましくはこれらの染料を含有する。

【0036】<マゼンタ染料>

【0037】

【化5】

一般式(M-I)



【0038】一般式(M-I)中、Aは5員複素環ジアゾ成分A-NH₂の残基を表す。B¹およびB²は各々CR¹=および-CR²=を表すか、またはいずれか一方が窒素原子、他方が-CR²=もしくは-CR³=を表す。R¹およびR²は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。G、R³およびR⁴は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(複素環アミノ基、アニリン基を含む)、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルもしくはアリールチオ基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファ

9

モイル基、スルホ基、または複素環チオ基を表し、各基は更に置換されていても良い。R¹とR¹、またはR¹とR⁶が結合して5または6員環を形成しても良い。

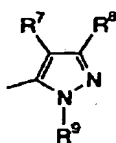
【0039】Aは下記一般式(a)から(f)で表されるピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。

【0040】

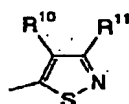
【化6】

一般式

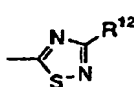
(a)



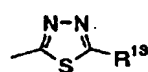
(b)



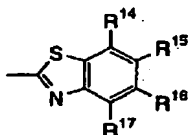
(c)



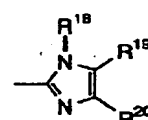
(d)



(e)



(f)



【0041】上記一般式(a)から(f)において、R⁷からR²³はG、R¹、R²で説明した置換基と同じ置換基を表す。一般式(a)から(f)のうち、好ましいのは一般式(a)、(b)で表されるピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましいのは一般式(a)で表されるピラゾール環である。

【0042】染料が水溶性染料である場合には、A、R¹、R²、R³、R⁶、G上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基及び4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、及びスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基及びスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)及び有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。

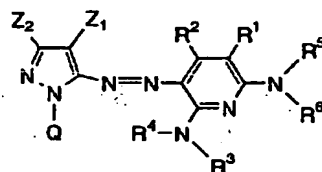
【0043】本発明において、一般式(M-I)で表される染料は、好ましくは下記一般式(M-II)で表される染料である。

【0044】

【化7】

10

一般式(M-II)



【0045】一般式(M-II)中、Z₁はハメットの置換基定数σ_p値が0.20以上の電子吸引性基を表す。

Z₂はσ_p値が0.30以上の電子吸引性基であるのが好ましく、0.45以上の電子吸引性基が更に好ましく、0.60以上の電子吸引性基が特に好ましいが、1.0を超えないことが望ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素数2~20のアシル基、炭素数2~20のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1~20のアルキルスルホニル基、炭素数6~20のアリールスルホニル基、炭素数1~20のカルバモイル基及び炭素数1~20のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1~20のアルキルスルホニル基、炭素数6~20のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

【0046】R¹、R²、R³、R⁶は一般式(M-I)と同義である。R¹、R²は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル及びアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。中でも水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が特に好ましい。Z₁は水素原子、脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表す。Qは水素原子、脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表す。中でもQは5~8員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。前記5~8員環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。その中でも特に芳香族基、複素環基が好ましい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子または炭素原子が挙げられる。そのような環構造の具体例としては、例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ビリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサン環、スルホラン環及びチアン環等が挙げらる。

【0047】一般式(M-II)で説明した各基は更に置換基を有していても良い。これらの各基が更に置換基を有する場合、該置換基としては、一般式(M-I)で説

明した置換基、G、R¹、R²で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

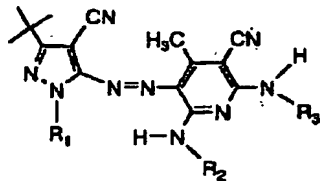
* 限定されるものではない。

【0049】

【0048】前記一般式(M-I)で表される染料の具

【表1】

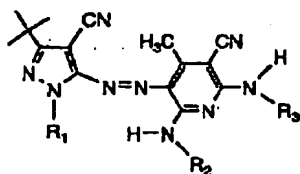
体例を以下に示すが、本発明の染料は、下記の具体例に*



染料	R ₁	R ₂	R ₃
a-1			
a-2			
a-3			
a-4			
a-5			

【0050】

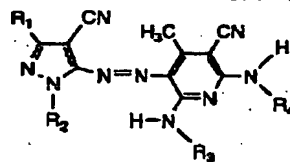
【表2】



染料	R ₁	R ₂	R ₃
a-6			
a-7			
a-8			
a-9			
a-10			

[0051]

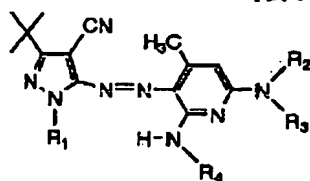
* * [表3]



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-11				
a-12				
a-13				
a-14				
a-15				
a-16				
a-17				

[0052]

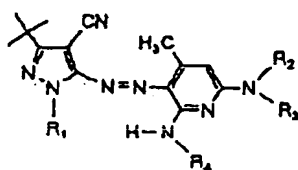
* * 【表4】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-18				
a-19		-SO ₂ CH ₃		
a-20		-COCH ₃	C ₈ H ₁₇ (t)	C ₈ H ₁₇ (t)
a-21		-SO ₂ CH ₃		C ₈ H ₁₇ (t)
a-22		H		
a-23		H		
a-24		H		
a-25				

[0053]

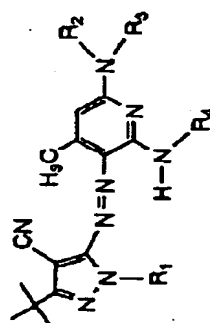
【表5】



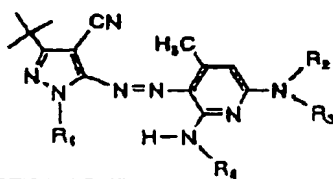
染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
s-26				
s-27				
s-28				
s-29				
s-30				
s-31				

[0054]

【表6】



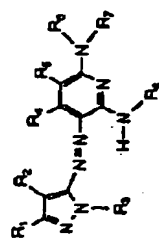
染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-32				
a-33				
a-34				
a-35				



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-36				
a-37				
a-38				
a-39				
a-40				

[0056]

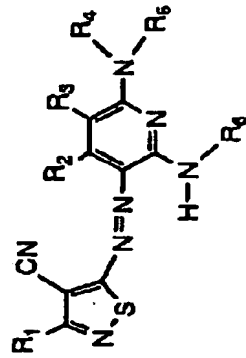
[表8]



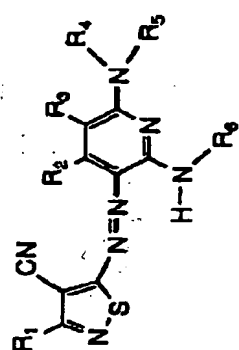
材料	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8
a-41		CN		H	CONH ₂	SO ₂ CH ₃		
a-42		Br		COOEt	H		C ₃ H ₇ (L)	COCH ₃
a-43		SO ₂ CH ₃		CONH ₂	H			
a-44		CN		H	H			SO ₂ CH ₃
a-45		Br		H	CONH ₂			
a-46		CN		CH ₃	H			

[0057]

【表9】



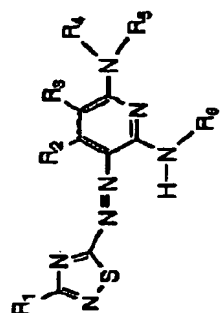
染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
b-1	CH ₃	CH ₃	CN	H		
b-2	CH ₃	CH ₃	CN	H		
b-3	CH ₃	CH ₃	CONH ₂	H		
b-4	CH ₃	CH ₃	H	H		
b-5	CH ₃	H	CN	H		



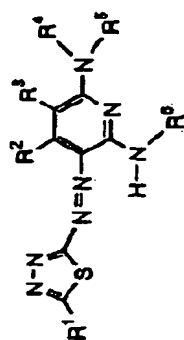
染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
b-6	CH ₃	CH ₃	H					
b-7	CH ₃	CH ₃	H					
b-8	CH ₃	H	H	SO ₃ CH ₃	SO ₃ Na	SO ₃ Na	SO ₃ Na	SO ₃ Na

【0059】

【表11】



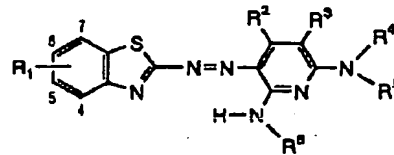
染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
c-1	-SCH ₃	CH ₃	ON	H	C ₆ H ₁₇ (t)	C ₆ H ₁₇
c-2		H	CONH ₂	H		
c-3		CH ₃	H			
c-4	-CH ₃	CH ₃	H			
c-5		H	H			C ₆ H ₁₇ (t)



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
d-1	Me	CH ₃	CN	H		
d-2	Me	CH ₃	CN	H		
d-3	Me	H	H			
d-4	Ph	CH ₃	CONH ₂	H		
d-5	Ph	CH ₃	H			

【0061】

【表13】

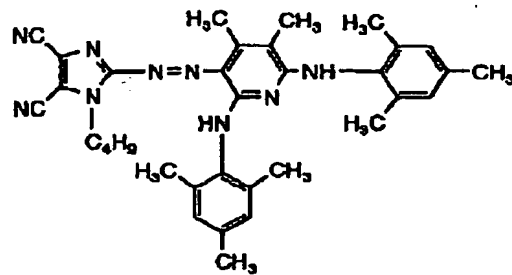


染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
e-1	5-Cl	CH ₃	CONH ₂	H	C ₈ H ₁₇ (t)	C ₈ H ₁₇ (t)
e-2	5,6-diCl	H	H			
e-3	5,6-diCl	CH ₃	H			COCH ₃
e-4	5-CH ₃	H	CN	H		
e-5	5-NO ₂	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃		

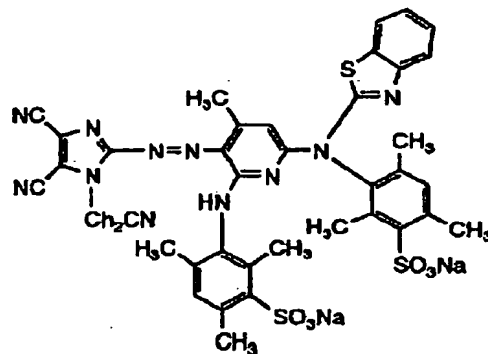
【0062】

* * 【化8】

f-1



f-2

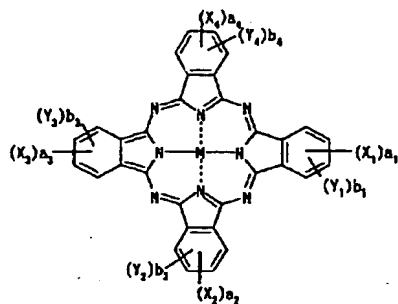


【0063】＜シアン染料＞好ましいシアン染料としては、下記一般式（C-1）で表される染料を挙げる事ができる。

【0064】

【化9】

一般式 (C-I)



【0065】一般式 (C-I) において、 X_1 、 X_2 、 X_3 、および X_4 はそれぞれ独立に σp が0.40以上の電子吸引性基を表す。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、および Y_4 はそれぞれ独立に一価の置換基を表す。 M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。 $a_1 \sim a_4$ 、 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ $X_1 \sim X_4$ 、および $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表す。 $a_1 \sim a_4$ はそれぞれ独立に0~4の整数を表し、 $b_1 \sim b_4$ はそれぞれ独立に0~4の整数を表す。ただし $a_1 \sim a_4$ の総和は2以上であり、3以上が好ましく、特に $a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = 1$ である場合が最も好ましい。染料が水溶性染料である場合には、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシ基、ホスホノ基及び4級アンモニウム基等が含まれる。

【0066】一般式 (C-I) 中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、および X_4 はそれぞれ独立に σp が0.40以上の電子吸引性基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、および X_4 は、 σp 値が0.50以上の電子吸引性基であるのが好ましく、0.60以上の電子吸引性基が更に好ましく、0.70以上の電子吸引性基が特に好ましい。具体的な電子吸引性基については、以下の置換基を挙げることができる。

【0067】 σp が0.40以上の電子吸引性基については、Chem.Rev.91,165-195(1991)の表1に記載された置換基より選択することができる。好ましい具体例としては、0.70以上の置換基としてはニトロ基およびスルホニル基（アルキル、アリールおよびヘテロ環の各スルホニル基）を、0.60以上の置換基としては上記に加えシアノ基、及び置換もしくは無置換のスルファモイル基を、0.50以上の置換基としては、上記に加えホスホリル基およびパーフルオロアルキル基を、0.40以上の置換基としては、上記に加えホルミル基、非解離状態のカルボキシ基、スルフィニル基（アルキル、アリールおよびヘテロ環の各スルホニル基）、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、N-アリールカルバモイル基等を挙げることができる。尚、置換基に更に電子吸引性置換基が置換した場合には、 σp 値が大きくなって上記分類において更に上の

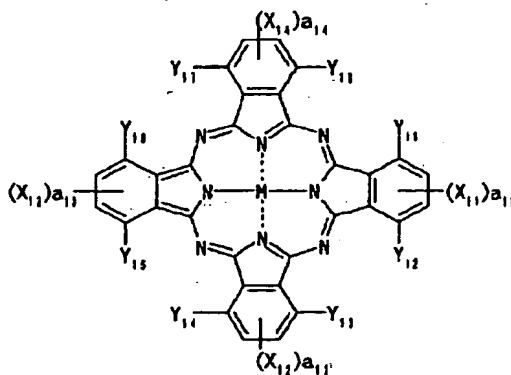
分類ランクに該当する場合があるが、それらも好ましく用いることができる。

【0068】前記一般式 (C-I) で表されるフタロシアニン染料の中でも、下記一般式 (C-II) で表される構造のフタロシアニン染料が更に好ましい。以下に本発明の一般式 (C-II) で表されるフタロシアニン染料について詳しく述べる。

【0069】

【化10】

10 一般式 (C-II)



【0070】前記一般式 (C-II) において、 $X_{11} \sim X_{14}$ 、 $Y_{11} \sim Y_{14}$ は一般式 (C-I) 中の $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ とそれぞれ同義であり、好ましい例も同じである。また、 $M1$ は一般式 (C-I) 中の M と同義であり、好ましい例も同様である。

【0071】一般式 (C-II) 中、 $a_{11} \sim a_{14}$ はそれぞれ独立に1または2の整数を表し、特に好ましいのは $4 \leq a_{11} + a_{12} + a_{13} + a_{14} \leq 6$ であり、その中でも特に好ましいのは $a_{11} = a_{12} = a_{13} = a_{14} = 1$ のときである。

【0072】 X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 、および X_{14} は、それぞれ全く同じ置換基であっても良く、あるいは例えば X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 、および X_{14} が全て $-SO_2-Z$ であるが各 Z は互いに異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であっても良く、あるいは例えば $-SO_2-Z$ と $-SO_2NR_1R_2$ が同時に置換した場合のように、互いに異なる置換基を含んでも良い。

【0073】一般式 (C-II) で表されるフタロシアニン染料の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

【0074】 $X_{11} \sim X_{14}$ としては、各々独立に $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ 、または $-CONR_1R_2$ が好ましく、特に $-SO_2-Z$ 、または $-SO_2NR_1R_2$ が好ましく、 $-SO_2-Z$ が最も好ましい。

【0075】 Z はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換

もしくは無置換の複素環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が置換基中に有する場合が好ましい。

【0076】 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。ただし R_1 、 R_2 が共に水素原子であることは好ましくない。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が置換基中に有する場合が好ましい。

【0077】 $Y_{11} \sim Y_{1n}$ 水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、及びスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、及びスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。 $a_{11} \sim a_{1n}$ はそれぞれ独立に1または2であることが好ましく、特に全てが1であることが好ましい。 M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表し、特にCu、Ni、Zn、Alが好ましく、なかでも特に特にCuが最も好ましい。

【0078】前記一般式(C-I)もしくは(C-II)で表されるフタロシアニン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基及び4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、及びスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基及びスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）及び有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。対イオンの中でもアルカリ金属塩が好ましく、特にリチウム塩は染料の溶解性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。イオン性親水性基の数としては、フタロシアニン系染料1分子中少なくとも2個以上有するものが好ましく、特にスルホ基及び/またはカルボキシル基を少なくとも2個以上有するものが特に好ましい。

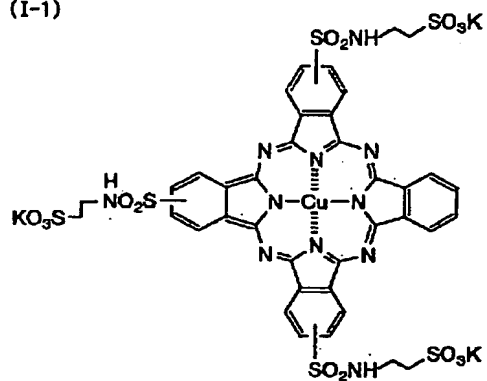
【0079】前記一般式(C-II)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0080】前記一般式(C-I)で表される染料の具体例を以下に示すが、本発明の染料は、下記具体例に限定されるものではない。

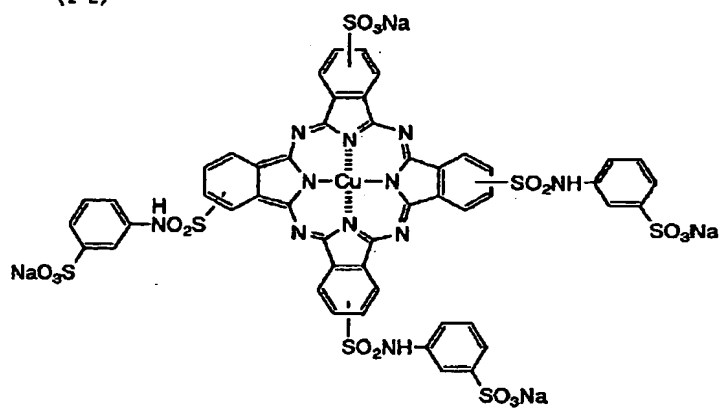
【0081】

【化11】

39
例示化合物
(I-1)



(I-2)



[0082]

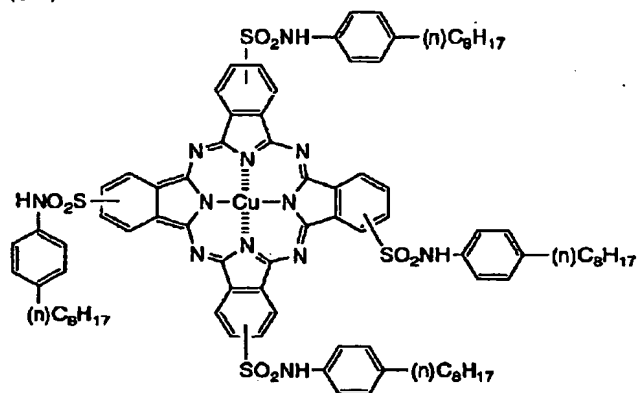
[化12]

(22)

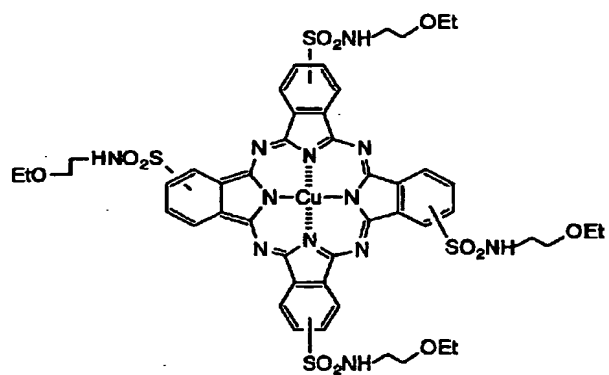
特開2003-238865

41
(I-3)

42



(I-4)



[0083]

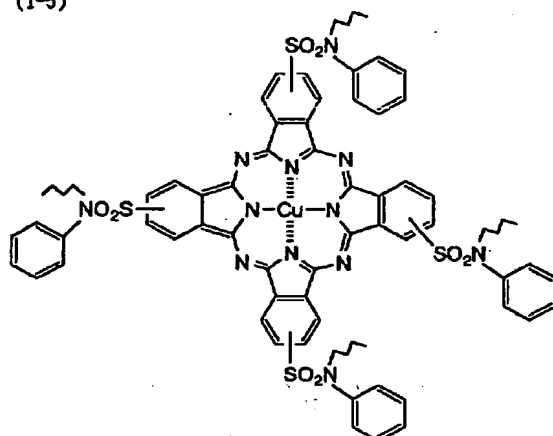
[化13]

(23)

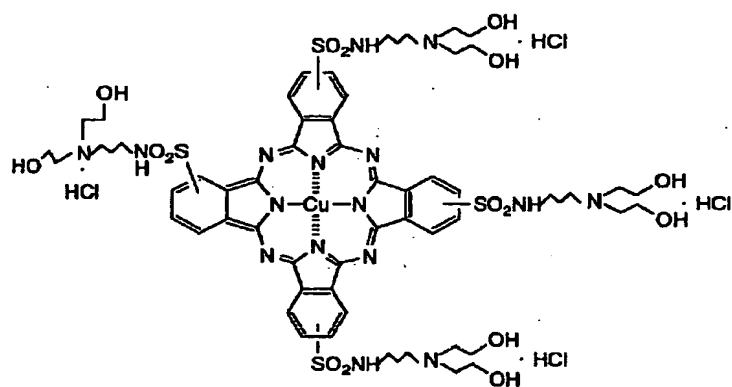
特開 2003-238865

43
(I-5)

44



(I-6)



[0084]

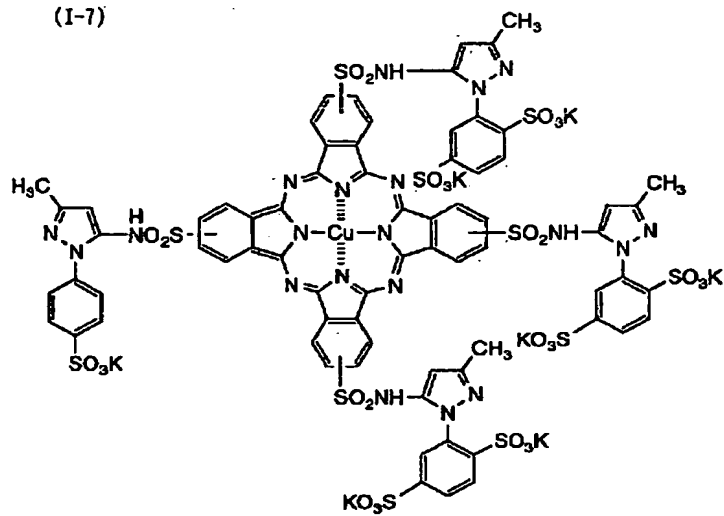
[化14]

(24)

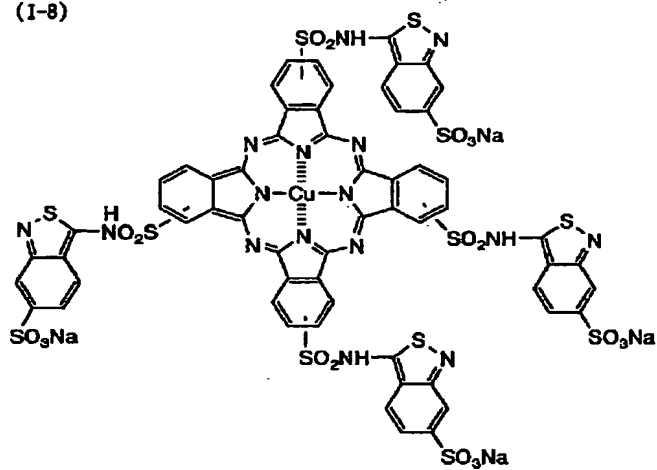
特開 2003-238865

45
(I-7)

46



(I-8)



[0085]

[化15]

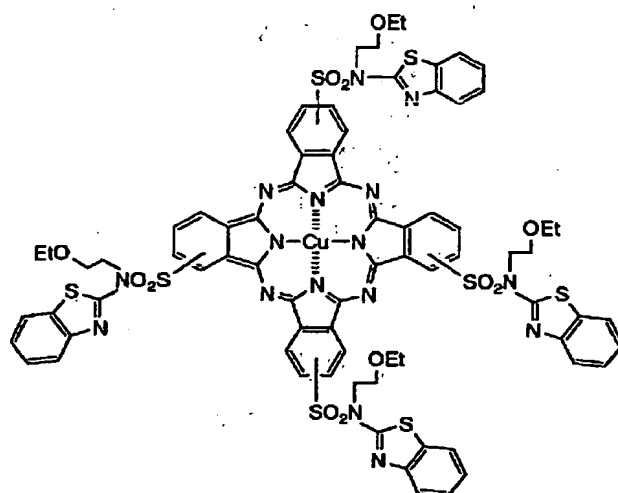
(25)

特開2003-238865

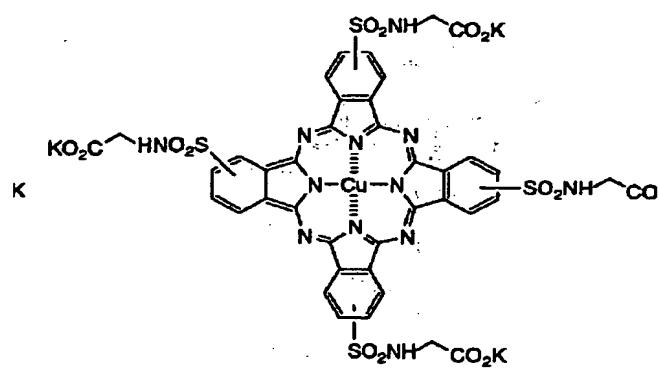
47

48

(I-9)



(I-10)



[0086]

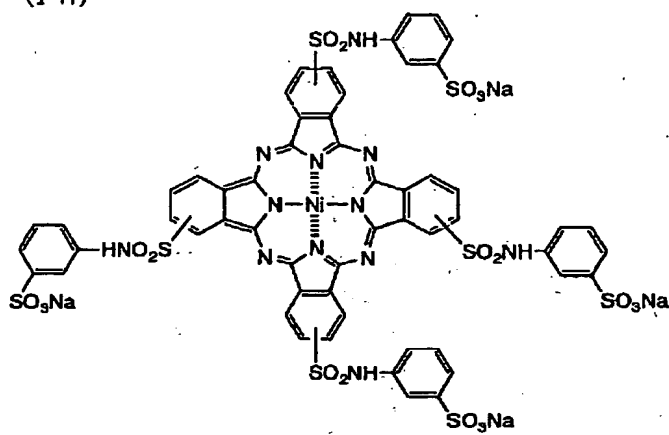
[化16]

(26)

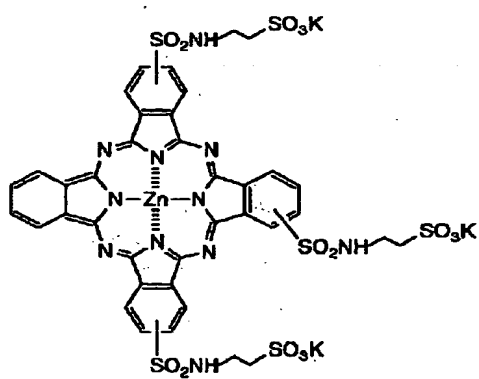
特開 2003-238865

49
(I-11)

50

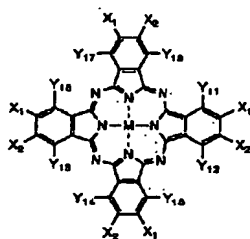


(I-12)




[0087]

【表14】

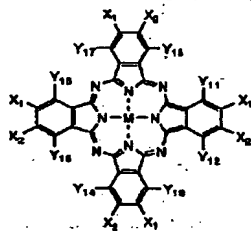


表中 $(X_1, X_2), (Y_{11}, Y_{12}), (Y_{12}, Y_{13}), (Y_{13}, Y_{14}), (Y_{14}, Y_{15})$ の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
101	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
102	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ - $\overset{\text{OH}}{\text{CH}}$ -CO-NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₂ Na	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
103	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ $\overset{\text{CH}}{\text{CH}}$ -SO ₂ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
104	Cu	-SO ₂ -NH-  -SO ₂ NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₂ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
105	Xi	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CO-NH- $\overset{\text{CH}_2\text{-COONa}}{\text{CH}}$ -COONa	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
106	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -COONa	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
107	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH- $\overset{\text{CH}_2\text{-OH}}{\text{CH}}$ -COOLi	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
108	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
109	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ K	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
110	Cu	-SO ₂ -(CH ₂) ₄ -CO ₂ K	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【 0 0 8 8 】

* * 【表15】

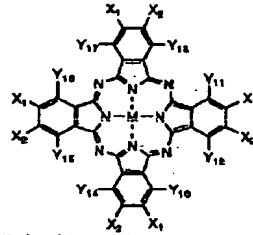


表中 $(X_1, X_2), (Y_{11}, Y_{12}), (Y_{13}, Y_{14}), (Y_{15}, Y_{16}), (Y_{17}, Y_{18})$ の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	H	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₃	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₈ , Y ₁₉	Y ₂₁ , Y ₂₂
111	Cu	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
112	Cu	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	-SO ₄ Li	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
113	Cu	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
114	Cu	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-SO ₄ Li	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
115	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot \cdot \text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^- \end{array}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
116	Cu	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K} \\ \\ \text{COOLi} \end{array}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
117	Cu	$\begin{array}{c} \text{COOLi} \\ \\ -\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li} \\ \\ \text{COOLi} \end{array}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0089】

【表 16】

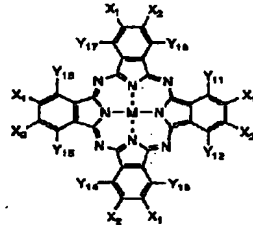


表中 (X_1, X_2), (Y_{11}, Y_{12}), (Y_{13}, Y_{14}), (Y_{15}, Y_{16}), (Y_{17}, Y_{18})の各組の具体例はそれぞれ独立に異なる。

化合物 No.	M	X_1	X_2	Y_{11}, Y_{12}	Y_{13}, Y_{14}	Y_{15}, Y_{16}	Y_{17}, Y_{18}
118	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_3\text{Li} \end{smallmatrix}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
119	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na} \end{smallmatrix}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
120	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOLi} \end{smallmatrix}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
121	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li} \end{smallmatrix}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
122	Cu	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li} \end{smallmatrix}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
123	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_{11}\text{H}_{17}(\text{t})$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
124	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0090】

* * 【表17】

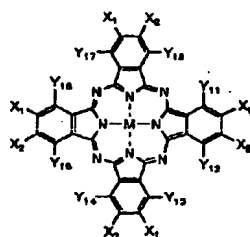


表中 (X_1, X_2), (Y_{11}, Y_{12}), (Y_{13}, Y_{14}), (Y_{15}, Y_{16}), (Y_{17}, Y_{18})の各組の具体例はそれぞれ独立に異なる。

化合物 No.	M	X_1	X_2	Y_{11}, Y_{12}	Y_{13}, Y_{14}	Y_{15}, Y_{16}	Y_{17}, Y_{18}
125	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
126	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
127	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
128	Zn	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{O}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	-CN	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
129	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
130	Cu	$-\text{CO}-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
131	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_2\text{Li} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{SO}_2\text{Li} \\ \text{SO}_2\text{Li} \end{smallmatrix}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0091】

【表18】

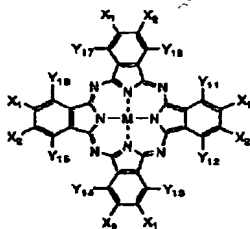


表中 $(X_1, X_2), (Y_{11}, Y_{12}), (Y_{21}, Y_{22}), (Y_{31}, Y_{32}), (Y_{41}, Y_{42})$ の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
132	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
133	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
134	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
135	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
136	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0092】

* * 【表19】

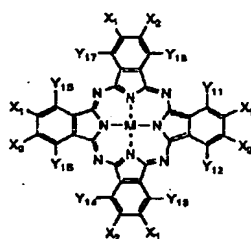


表中 $(X_1, X_1), (Y_{11}, Y_{11}), (Y_{12}, Y_{12}), (Y_{13}, Y_{13}), (Y_{14}, Y_{14})$ の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	H	X ₁	X ₂	Y ₁₃ , Y ₁₁	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₃ , Y ₁₁	Y ₁₃ , Y ₁₁
137	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
138	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
139	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
140	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0093】

【表20】



表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
141	Cu	COONa $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
142	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHC}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
143	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{COOK})-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{K}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
144	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{COOLi})-\text{CH}_2-\text{COOLi}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
145	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

[0094]

* * [表21]

N-Pc(X_{p1}), (X_{p2})_n表中 (X_{p1}), (X_{p2}) の各置換基のβ位置置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

化合物 No.	M	X _{p1}	n	X _{p2}	n
146	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{SO}_2\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	1
147	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	1
148	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{SO}_2\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
149	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{SO}_2\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	2
150	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COONa}$	3	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OH}$	1
151	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{SO}_2\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
152	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{SO}_2\text{Li}$	2.5	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1.5
153	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{SO}_2\text{Na}$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	2
154	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	1
155	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2
156	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{Li}$	1
157	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2

[0095]

[表22]

M-Pc(X_{P1}), (X_{P2}),表中(X_{P1}), (X_{P2})の各置換基の β 位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

化合物 No.	M	X_{P1}	n	X_{P2}	n
158	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
159	Cu	$-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
160	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\overset{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COONa}}{\text{NH}}-\text{CH}_2-\text{COONa}$	1
161	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	1
162	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2
163	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$	3	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
164	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	2
165	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{K}$	3	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
166	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COONa}$	3	$-\text{CO}-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
167	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$	2.5	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	1.5
168	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{SO}_3\text{Na}$	2	$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	2
169	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
170	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOK}$	2	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2

[0096]

* * [表23]

M-Pc(X_{P1}), (X_{P2}),表中(X_{P1}), (X_{P2})の各置換基の β 位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

化合物 No.	M	X_{P1}	n	X_{P2}	n
171	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
172	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$	2	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2
173	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	2	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	2
174	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
175	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	2	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\overset{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOLi}}{\text{NH}}-\text{CH}_2-\text{COOLi}$	2
176	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	1
177	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
178	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	1
179	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{O}-\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2
180	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{O}-\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
181	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	1
182	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2.5	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1.5

[0097]

[表24]

61

62

M-Fe(Xp₁)_n(Xp₂)_m表中(Xp₁)_n、(Xp₂)_mの各置換基のβ位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

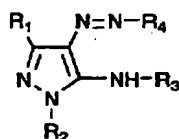
化合物 No.	M	Xp ₁	n	Xp ₂	m
183	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$	2
184	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
185	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
186	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
187	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	1
188	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
189	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
190	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	3	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1

【0098】＜イエロー染料＞本発明のイエロー染料としては、一般式（Y-I）で表される染料が好ましい。

【0099】

【化17】

一般式（Y-I）



【0100】一般式（Y-I）中、R₁及びR₂は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基またはイオン性親水性基を表し、R₃は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラキル基、カルバモイル基、アシル基、アリール基または複素環基を表し、R₄は複素環基を表す。

【0101】前記一般式（Y-I）で表される染料を水溶性染料として使用する場合には、分子内にイオン性親水性基を少なくとも1つ有することが好ましい。前記一

20

般式（Y-I）中の、R₁、R₂、R₃がイオン性親水性基である染料の他、R₁～R₄がさらにイオン性親水性基を置換基として有する染料が含まれる。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基及び4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、及びスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基及びスルホ基は塩又は水和物の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン

（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）及び有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。対イオンの中でもアルカリ金属塩が好ましい。

【0102】前記一般式（Y-I）で表される染料の具体例を以下に示すが、本発明の染料は、下記の具体例に限定されるものではない。

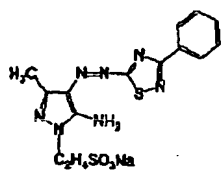
【0103】

【化18】

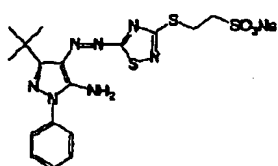
63

64

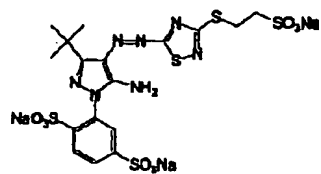
Y1-1



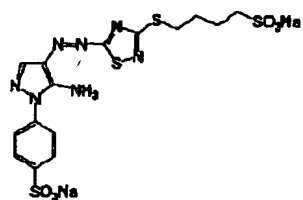
Y1-2



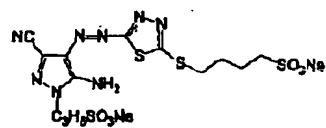
Y1-3



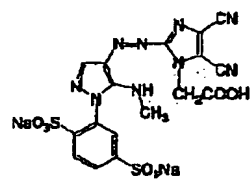
Y1-4



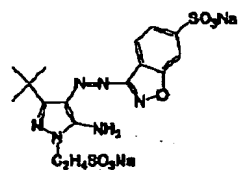
Y1-5



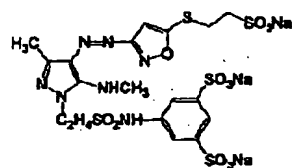
Y1-6



Y1-7



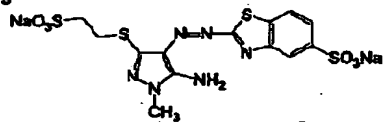
Y1-8



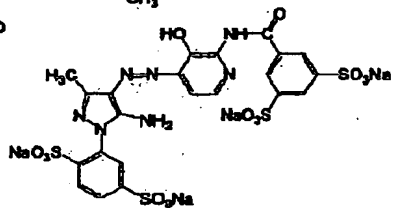
[0104]

[化19]

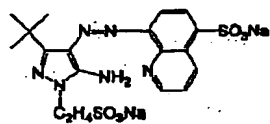
Y1-9



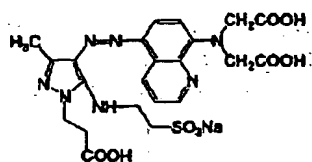
Y1-10



Y1-11



Y1-12

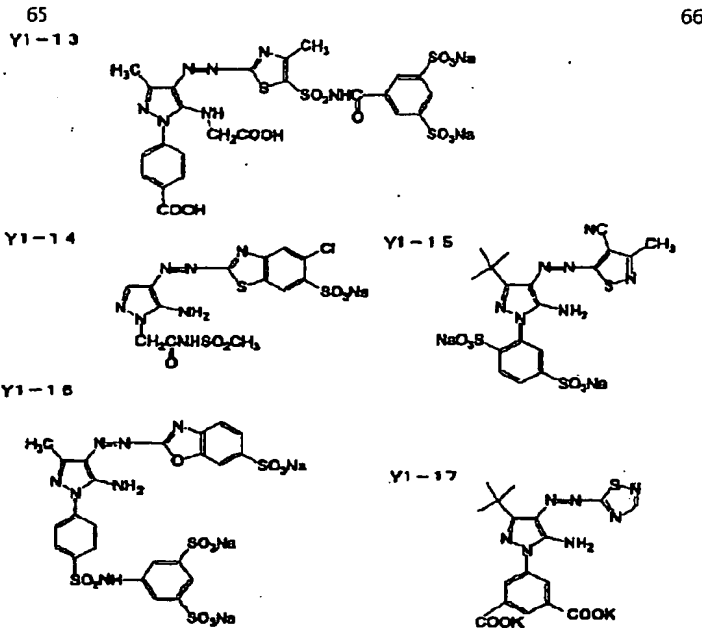


[0105]

[化20]

30

40



【0106】本発明の一般式(M-I)で表される染料、一般式(C-I)で表される染料、又は一般式(Y-I)で表される染料の各々は、特願2001-96610号、同2001-24352号、同2001-47013号、同2001-57063号、同2001-76689号、同2001-193638号、同2001-15614号、同2001-110457号、同2001-110335号等に記載されているが、これらに限定されるものではなく、該公報に記載の方法で容易に合成できる。

【0107】＜インク＞本発明のインクは、耐ガス性などに表されるような高い堅牢性を有するためにインクジェット記録用インクとして好適に用いることができる。本発明のインクは、親油性媒体や水性媒体中に本発明の染料を溶解及び/又は分散させることによって作製することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有される。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤(湿潤剤)、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防霉剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油溶性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相または水相に添加してもよい。

【0108】前記乾燥防止剤はインクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0109】前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエ

20 チレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、ジエチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノエチル(又はブチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク中に10~50質量%含有することが好ましい。

40 【0110】前記浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。前記浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に5~30質量%含有すれば通常十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

50 【0111】前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上

させる目的で使用される。前記紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0112】前記褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0113】前記防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～1.00質量%使用するのが好ましい。

【0114】前記pH調整剤としては前記中和剤（有機塩基、無機アルカリ）を用いることができる。前記pH調整剤はインクジェット用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット用インクがpH6～10と夏用に添加するのが好ましく、pH7～10となるように添加するのがより好ましい。

【0115】前記表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。尚、本発明のインクジェット用インクの表面張力は25～70mPa・sが好ましい。さらに25～60mN/mが好ましい。また本発明のインクジェット用インクの粘度

は30mPa・s以下が好ましい。更に20mPa・s以下に調整することがより好ましい。界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals社) も好ましく用いられる。また、N,N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157,636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0116】前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0117】本発明の染料が油性の場合に水性媒体に分散させる方法としては、特開平11-286637号、特願平2000-78491号、同2000-80259号、同2000-62370号のように染料と油性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散したり、特願平2000-78454号、同2000-78491号、同2000-203856号、同2000-203857号のように高沸点有機溶媒に溶解した本発明の染料を水性媒体中に分散することが好ましい。本発明の染料を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油性ポリマー、高沸点有機溶媒、添加剤及びそれらの使用量は、前記特許に記載されたものを好ましく使用することができる。あるいは、染料を固体のまま微粒子状態に分散してもよい。分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、ミル方式（例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル等）、超音波方式、高圧乳化分散方式（高圧ホモジナイザー；具体的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、DeBEE2000等）を使用することができる。上記のインクジェット記録用インクの調製方法については、先述の特許以外にも特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開平11-

286637号、特願2000-87539号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

【0118】前記水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。前記水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル）、アミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン）及びその他の極性溶媒（例えば、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン）が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【0119】本発明のインク1.00質量部中、本発明の染料を各々のインクに0.1質量部以上2.0質量部以下含有するのが好ましく、0.5質量部以上1.5質量部以下含有するのが好ましく、1質量部以上1.0質量部以下含有するのがさらに好ましい。

【0120】また、本発明のイエロー、マゼンタ、シアン各インクジェット用インクは、本発明の条件を満たすものであれば2種類以上の染料を併用してもよい。2種類以上の染料を併用する場合は、染料の含有量の合計

が前記範囲となっているのが好ましい。

【0121】近年高画質化を目的に、イエロー、マゼンタ、シアンの各インクがしばしば染料濃度の異なる2種類以上のインクから構成されるが、本発明においては、濃淡各インクで用いられる染料は、いずれも本発明の条件を満たすものであることが望ましい。

【0122】本発明において、同色相のインクとして2種類以上の異なるインクを用いる場合、1種のインク濃度に対して、他種のインク濃度が0.05~0.5倍であることが好ましい。

【0123】本発明のインクセットは、フルカラーの画像形成に用いるものであるが、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げることができる。

【0124】＜画像記録方法＞本発明の画像記録方法は、前記インクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。

【0125】画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えたり耐候性を改善する目的からポリマーラテックス化合物を併用してもよい。ラテックス化合物を受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがって添加する場所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用してもよい。具体的には、特願2000-363090、同2000-315231、同2000-354380、同2000-343944、同2000-268952に記載された方法を好ましく用いることができる。

【0126】以下に、本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの

等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは10~250 μ m、坪量は10~250g/m²が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、

両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

【0127】支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

【0128】インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0129】インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー

媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0130】前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

【0131】前記耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0132】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0133】記録紙及び記録フィルムには、バックコー

ト層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーライト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックビグメント、アクリル系プラスチックビグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0134】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防曇剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0135】インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防止することができる。

【0136】本発明のインクはインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等が用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方

式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0137】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0138】【実施例1】下記表23に示す各染料の水溶液を、Hamilton社のTLCシリンジを用いてシリカゲルTLCプレート（Merck社TLCプレートシリカゲル60F254）上に染料として10mgとなるよう担持した。同一のTLCサンプルをもう1枚調製し、1枚をオゾン褪色試験用に用いた。

【0139】＜オゾン褪色長期強制試験＞シーメンス型オゾナイザーの二重ガラス管内に乾燥空気を通しながら、5kV交流電圧を印加し、これを用いてオゾンガス濃度が 0.5 ± 0.1 ppm、室温、暗所に設定されたボックスを準備した。この内に一定時間TLC試料を保存した後、メタノールを用いて染料を抽出した。オゾンガスに暴露しなかったもう1枚のTLCプレートからも染料を抽出し、HPLCによる両者の比較から残存率を定量した。尚、ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター（モデル：OZG-EM-01）を用いて設定した。

【0140】C.I.Direct Yellow 86は21日後の残存率が90%であり、その時の各染料の残存率を求めた。本発明の方法によりC.I.Direct Yellow 86に対する残存率倍率が0.6以上の染料をA、0.6未満の染料をBとした。

【0141】

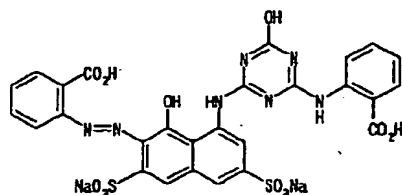
【表25】

染料	21日後の 残存率X%	X/90	判定
C.I.Direct Yellow 86	90	1.0	—
T-1	17	0.19	B
T-2	15	0.17	B
a-14	86	0.96	A
a-36	88	0.98	A
a-33	86	0.96	A
C.I.Direct Blue 87	12	0.13	B
162	80	0.89	A
102	78	0.87	A
108	77	0.86	A
154	83	0.92	A
C.I.Acid Yellow 17	25	0.28	B
1-17	92	1.02	A
1-3	85	0.94	A
1-1	80	0.89	A
1-5	75	0.83	A

【0142】

【化21】

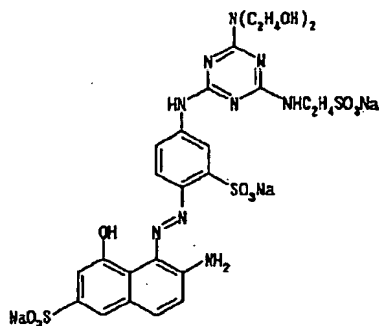
比較染料



T-1

【0143】＜オゾン褪色短期強制試験＞純水に各染料を0.1モル/リッターの濃度に溶解し、0.1N炭酸ナトリウム水溶液を用いてpHを8.0に調整した被検試料を調製した。繊維学会誌Vol.34, 181-186 (1978)、Journal of the Society of Dyers and Colourists Vol.101 334-336に記載された方法を参考にして、30℃にて毎分1.1±0.1mmolのオゾンを50mlの空気と共に、被検試料溶液に通じた。一定時間ごとに少量の試料をサンプリングし、吸光度の変化から残存率を求めた。C.I. Direct Yellow 86に対する残存率は表23と若干異なる結果を示したが、各染料のA、Bの判定は全く同じであった。

【0144】【実施例2】実施例1の水溶性インクの調製と



T-2

同様にして表24に示すインクセット201を作製した。表24の染料を表25の染料に変える以外は同様にしてインクセット202～210を作製した。各インクセットをインクジェットプリンターPM-770C（セイコーエプソン（株）製）のカートリッジに詰め、同機にてセイコーエプソン（株）製インクジェットペーパーPM写真用紙、富士写真フイルム製インクジェットペーパー画彩写真仕上げ、及びキャノン社製PR101にそれぞれ画像をプリントし、以下の強制試験評価及び自然環境下での長期試験評価を行った。

【0145】

【表26】

77

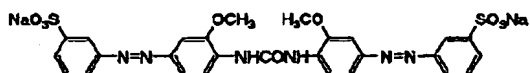
78

	ライトブルー	ブルー	ライトシアン	シアン	イエロー	ブラック
染料 (g/l)	T-1 7.5	T-1 30.0	Direct Blue 87 8.75	Direct Blue 87 35.0	Direct Yellow 86 29.0	T-4 20.0 T-5 20.0 T-6 20.0 T-3 21.0
ジエチレングリコール (g/l)	150	110	200	130	160	20
尿素(g/l)	37	46	-	-	-	-
グリセリン(g/l)	130	160	150	180	150	120
トリエチレングリコール モノエチルエーテル (g/l)	130	140	130	140	130	-
ジエチレングリコール モノエチルエーテル (g/l)	-	-	-	-	-	230
2-ヒドロキシ (g/l)	-	-	-	-	-	81
サフイノール 465(g/l)	10.5	10.0	9.8	10.5	10.5	-
サフイノール STG(g/l)	-	-	-	-	-	9.8
トリエタノールアミン (g/l)	6.9	7.0	6.0	6.3	0.8	17.9
ヘソトリアミン (g/l)	0.08	0.07	0.08	0.08	0.08	0.06
Proxel XL2(g/l)	3.5	1.5	1.1	1.2	2.5	1.1

【0146】

【化22】

T-3

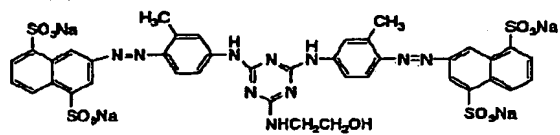


30

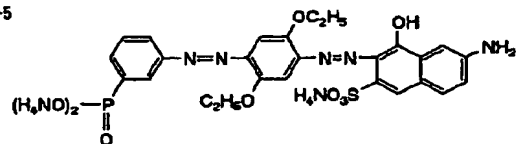
【0147】

【表27】

T-4

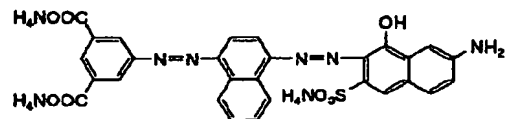


T-5



40

T-6



サンプル	光源	色度	反射率	色度	反射率	備考
201	T-1	T-1	Direct Blue 87	Direct Blue 87	Direct Yellow 86	比較
202	T-2	T-2	154	154	Direct Yellow 86	//
203	a-36	a-36	Direct Blue 87	Direct Blue 87	Direct Yellow 86	//
204	a-36	a-36	154	154	1-17	本発明
205	a-14	a-36	108	108	1-17	//
206	a-36	a-14	154	108	1-17	//
207	a-36	a-36	154	154	Direct Yellow 86	//
208	a-33	a-33	162	162	1-3	//
209	a-36	a-14	154	108	1-1	//
210	a-36	a-36	154	154	1-3	//

【0148】＜光堅牢性＞印字直後の色度（ a^*1 , b^*1 ）及び明度（ $L1$ ）をグレッグ社製SPM100-IIにて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用いてキセノン光（85000ルクス）を7日間照射したのち、再び色度（ a^*2 , b^*2 ）、明度（ $L2$ ）を測定し、光照射前後の色差（ ΔE ）を以下の式に従い求め評価した。

$$\Delta E = \{ (a^*1 - a^*2)^2 + (b^*1 - b^*2)^2 + (L1 - L2)^2 \}^{1/2}$$

色差について反射濃度が1.0, 1.3, 1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも色差が5未満の場合をA、濃度によって5未満及び5以上の両方の評価を含む場合をB、すべての濃度で5以上の場合をCとした。

【0149】＜熱堅牢性＞80℃条件下に6日間試料を保存する前後での色差を、光堅牢性と同様の方法により評価した。染料残存率について反射濃度が1.0, 1.3, 1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも色差が3未満の場合をA、濃度によって3未満及び3以上の両方の評価を含む場合をB、すべての濃度で3以上の場合をCとした。

【0150】＜オゾン褪色強制試験＞オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に7日間試料を保存する前後での色差を、光堅牢性と同様の方法により評

* 価した。染料残存率について反射濃度が1.0, 1.

3, 1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも色差が10未満の場合をA、濃度によって10未満及び10以上の両方の評価を含む場合をB、すべての濃度で10以上の場合をCとした。尚、ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター（モデル：OZG-EM-01）を用いて設定した。

【0151】＜自然環境下における耐ガス性＞試料を外光の当たらない事務室内の壁にサンプル表面の空気の流通を妨げない状態で6ヶ月間貼り、自然経時前後での色差を、光堅牢性と同様の方法により評価した。染料残存率について反射濃度が1.0, 1.3, 1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも色差が10未満の場合をA、濃度によって10未満及び10以上の両方の評価を含む場合をB、すべての濃度で10以上の場合をCとした。

【0152】セイコーエプソン（株）製インクジェットペーパーPM写真用紙に印字された場合の評価結果を表26に示す。

【0153】

【表28】

サンプル	耐光性	耐熱性	オゾン褪色強制試験	自然環境下の耐ガス性
201	C	C	C	C
202	B	C	C	C
203	B	B	C	C
204	A	A	A	A
205	A	A	A	A
206	A	A	A	A
207	B	A	A	A
208	A	A	A	A
209	A	A	A	A
210	A	A	A	A

【0154】表26の結果より、自然環境下における耐 50 ガス性とオゾン褪色強制試験に良い相関が見られ、本発

明の方法に従って選択した染料は、バランスの取れた自然環境下での耐ガス性を示すことが分かる。また、本発明の中で用いた一般式で示した染料は、耐ガス性のほか、熱や光に対しても優れた堅牢性を示し、全てにおいてバランスの取れた堅牢性を有していることが分かる。尚、富士写真フイルム製インクジェットペーパー画彩写真仕上げ、及びキャノン社製PR101に印字した試料も上記と同じ結果を与えた。

【0155】

【発明の効果】本発明によれば、C.I.Direct Yellow 86 10

のオゾン褪色残存率を基準に0.8倍以上のオゾン褪色残存率を有するイエロー、マゼンタ、シアン各染料を選択することにより、自然環境下における耐ガス性のバランスが取れたインクセットを選択することができ、インク設計を効率的に行なうことができる。これにより選択されたインクセットは、バランスの取れた堅牢性を有する画像を提供できる。また本発明においては、特定の染料を選択し、組合せたインクを用いることにより、堅牢性に優れたカラー画像の記録方法、及び褪色防止方法が提供される。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.